WO 2005/058903 PCT/EP2004/014208

6-(2,4,6-Trihalogenphenyl)-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft 6-(2,4,6-Trihalogenphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- R¹ C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogencycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünfoder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,
- R² Wasserstoff oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,

 R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, (exo)- C_1 - C_6 -Alkylen und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen kann;

R¹ und/oder R² können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R³ tragen:

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, C₃-C₈-Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei diese aliphatischen, ali-

40

- cyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;
- L¹, L², L³ unabhängig voneinander Chlor oder Fluor, wobei mindestens eine Gruppe 5 Chlor ist;
 - X Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy.
- 10 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.
- 5-Halogen-6-(2,4,6-trihalogenphenyl)-triazolopyrimidine sind aus FR-A 2 784 381 allgemein bekannt. 5-Cyano- und 5-Alkoxy-triazolopyrimidine sind in WO 02/083677 offenbart. Triazolopyrimidine mit optisch aktiven Aminosubstituenten in 7-Position werden in WO 02/38565 allgemein vorgeschlagen.
- Die in den vorgenannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignet.
 - Ihre Wirkung ist jedoch nicht immer in jeder Hinsicht völlig zufriedenstellend. Davon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.
 - Demgemäss wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Desweiteren wurde ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.
- 30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheiden sich von den in der vorgenannten Schrift beschriebenen durch die Substitution in der 5-Position des Triazolopyrimidin-Gerüstes.
- Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit, bzw. ein verbreitertes Wirkungsspektrum gegen Schadpilze auf.
 - Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie ausgehend von den aus FR-A 2 784 381 bekannten 5-Halogen-6-(2,4,6-trihalogenphenyl)-triazolopyrimidinen der Formel II durch Umsetzung mit Verbindungen M-X (Formel III) erhalten. Verbindungen III stellen je nach der

15

20

25

Bedeutung der einzuführenden Gruppe X ein anorganisches Cyanid oder ein Alkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel III hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.

Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

Sofern R² Wasserstoff bedeutet, wird vorteilhaft vor Umsetzung mit III eine abspaltbare Schutzgruppe eingeführt [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, (1981)].

Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Acetonitril.

Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

Ausgehend von 2-Aminotriazol IV und Ketoestern V, wobei R C₁-C₄-Alkyl bedeutet und L¹ bis L³ gemäß Formel I definiert sind, werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine VI erhalten. In Formeln V und VI steht X¹ für C₁-C₄-Alkyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (V mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten, die einen bevorzugten Gegenstand der Erfindung darstellen [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. 2-Aminotriazol IV ist kommerziell erhältlich. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen V erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschrieben Bedingungen.

Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine werden mit Halogenierungs-mitteln [HAL] unter den aus WO-A 94/20501 bekannten Bedingungen in die Halogenpyrimidine der Formel VII überführt, in der Hal ein Halogenatom, bevorzugt ein

25

Brom oder ein Chloratom, insbesondere ein Chloratom bedeutet. Als Halogenierungsmittel [HAL] wird vorteilhaft ein Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt.

VI
$$\frac{[HAL]}{N-N} \xrightarrow{K^1} L^2$$
 VII

Diese Umsetzung wird üblicherweise bei 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 125°C, durchgeführt [vgl. EP-A 770 615].

VII +
$$H-N$$
 R^2 \longrightarrow I (X = Alkyl)

Die Umsetzung von VII mit Aminen VIII, wobei R¹ und R² wie in Formel I definiert sind, wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kali umcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VIII kann als Base dienen.

Verbindungen der Formel I, in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können alternativ auch aus Verbindungen I, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel IX hergestellt werden. In Formel IX bedeuten X" Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel X umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5 994 360].

Die Malonate IX sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

- Die anschließende Verseifung des Esters X erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen X vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.
- Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.
- Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure,
 Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische
 Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische
 Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe
 wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril
 und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und
 tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es
 können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

25

30

35

Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kupplung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I, in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel XI erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Nioder Pd-Katalyse.

$$I (X = Hal) + My(-X")y - I (X = C1-C4-Alkyl)$$
XI

In Formel XI steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn und X" für C₁-C₃-Alkyl. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säureoder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

20 Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

25

30

5

15

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und $\hat{\imath}$ -Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorifluormethyl,

40 Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluor-

ethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger 5 Position, z.B. C2-C6-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-bu-10 tenyl. 1.1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-15 pentenyi, 1-Methyi-4-pentenyi, 2-Methyi-4-pentenyi, 3-Methyi-4-pentenyi, 4-Methyi-4pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-bu-20 tenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

25 Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend gernannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

30

35

Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-1-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-3-butinyl, 4-Methyl-3-butinyl, 2,2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-

Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

10

15

20

25

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, und 2-Piperazinyl;
- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, und 1,3,4-Triazol-2-yl;

30

35

- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;

Alkylen: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, welche über eine Doppelbindung an das Gerüst gebunden sind, z. B. =CH₂, =CH-CH₃, =CH-CH₂-CH₃;

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O;

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Razemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R^1 für C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_1 - C_8 -Halogenalkyl steht.

15 Verbindungen I sind bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe A steht:

$$F \xrightarrow{F} F$$

$$Z^{1} Z^{2} (CH_{2})_{q} - CHR^{3} - A$$

worin

10

25

30

35

Z¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoroalkyl,

20 Z² Wasserstoff oder Fluor, oder Z¹ und Z² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;

q 0 oder 1 ist; und

R³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)- Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R¹ oder R² sind die (R)-konfigurierten Isomere bevorzugt.

Weiterhin werden Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen L¹, L² und L³ Chlor bedeuten.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.1:

in der

G C₂-C₆-Alkyl, insbesondere Ethyl, n- und i-Propyl, n-, sek-, tert- Butyl, und C₁-C₄- Alkoxymethyl, insbesondere Ethoxymethyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

R² Wasserstoff oder Methyl; und

x wie für Formel I definiert ist und insbesondere Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeutet.

10

15

20

5

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.2.

in der Y für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere für Methyl und Ethyl, und X wie für Formel I definiert ist und insbesondere für Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünfoder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_1 - C_6 -Alkylen und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen kann. Diese Verbindungen entsprechen insbesondere Formel I.3,

$$\begin{array}{c}
D \\
N \\
N \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
L^2 \\
X \\
X
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
1.3 \\
X \\
X
\end{array}$$

25

in der

- zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann; und
- x wie für Formel I definiert ist und insbesondere Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeutet.

5

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I.3, in der die Gruppen L^1 , L^2 und L^3 die folgenden Bedeutungen haben:

L¹ Chlor, L² und L³ Fluor;

L¹ Fluor, L² Chlor und L³ Fluor;

15 L¹ und L² Fluor und L³ Chlor; oder

L¹ Chlor, L² Fluor und L³ Chlor.

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinyl-, Morpholinyl- oder Thiomorpholinylring bilden, insbesondere einen Piperidinylring, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4-Methylpiperidinring bilden.

25 Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrazolring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 3,5-Dimethyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl) substituiert ist.

30

35

Daneben sind auch Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in denen $R^1CH(CH_3)-CH_2CH_3$, $CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)-C(CH_3)_3$, $CH(CH_3)-CF_3$, $CH_2C(CH_3)=CH_2$, $CH_2CH=CH_2$, Cyclopentyl oder Cyclohexyl; R^2 Wasserstoff oder Methyl; oder R^1 und R^2 gemeinsam - $(CH_2)_2CH(CH_3)(CH_2)_2$ -, - $(CH_2)_2CH(CF_3)(CH_2)_2$ - oder - $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ - bedeuten.

Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen X Cyano, Methoxy oder Ethoxy, insbesondere Cyano oder Methoxy bedeutet.

PCT/EP2004/014208

In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung der Verbindungen der Formel I bedeutet X Methyl.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der
Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des
betreffenden Substituenten dar.

10 Tabelle 1

WO 2005/058903

Verbindungen der Formel I, in denen L¹, L² und L³ Chlor, X Cyano bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15 Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Fluor, L² und L³ Chlor, X Cyano bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20 Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Chlor, L² Fluor und L³ Chlor, X Cyano bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25 Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ und L² Fluor und L³ Chlor, X Cyano bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30 Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ und L³ Fluor, L² Chlor, X Cyano bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 , L^2 und L^3 Chlor, X Methoxy bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

WO 2005/058903 PCT/EP2004/014208

13

Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Fluor, L² und L³ Chlor, X Methoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Chlor, L² Fluor und L³ Chlor, X Methoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ und L² Fluor und L³ Chlor, X Methoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ und L³ Fluor, L² Chlor, X Methoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 , L^2 und L^3 Chlor, X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 12

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Fluor, L² und L³ Chlor, X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 13

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Chlor, L² Fluor und L³ Chlor, X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 14

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 und L^2 Fluor und L^3 Chlor, X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 15

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ und L³ Fluor, L² Chlor, X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 16

Verbindungen der Formel I, in denen L^1 , L^2 und L^3 Chlor, X Methyl bedeutet und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 17

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Fluor, L² und L³ Chlor, X Methyl bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Chlor, L² Fluor und L³ Chlor, X Methyl bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 19

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ und L² Fluor und L³ Chlor, X Methyl bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 20

Verbindungen der Formel I, in denen L¹ und L³ Fluor, L² Chlor, X Methyl bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle A

Nr.	R¹	R²
A-1	CH₃	Н
A-2	CH₃	CH₃
A-3	CH₂CH₃	Н
A-4	CH₂CH₃	CH₃
A-5	CH₂CH₃	CH₂CH₃
A-6	CH₂CF₃	Н
A-7	CH₂CF₃	CH₃
1		I

Nr.	R¹	R ²
A-8	CH₂CF₃	CH₂CH₃
A-9	CH ₂ CCl ₃	Н
A-10	CH ₂ CCl ₃	CH₃
A-11	CH ₂ CCl ₃	CH₂CH₃
A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	Н
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-14	CH₂CH₂CH₃	CH₂CH₃
A-15	CH₂CH₂CH₃	CH₂CH₂CH₃
A-16	CH(CH₃)₂	Н
A-17	CH(CH₃)₂	CH ₃
A-18	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-19	CH₂CH₂CH₃	Н
A-20	CH₂CH₂CH₃	CH ₃
A-21	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH₂CH₃
A-22	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH₂CH₂CH₃
A-23	CH₂CH₂CH₃	CH₂CH₂CH₃
A-24	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	Н
A-25	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH₃
A-26	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH₂CH₃
A-27	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	Н
A-28	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH₃
A-29	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH₂CH₃
A-30	(R) CH(CH₃)-CH₂CH₃	Н
A-31	(R) CH(CH₃)-CH₂CH₃	CH₃
A-32	(R) CH(CH₃)-CH₂CH₃	CH₂CH₃
A-33	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	Н
A-34	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH₃
A-35	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH₂CH₃
A-36	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	Н
A-37	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH₃
A-38	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH₂CH₃
A-39	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	Н
A-40	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH₃
A-41	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH₂CH₃
A-42	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	Н
A-43	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-44	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH₂CH₃

Nr.	R¹	R²	
A-45	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	Н	
A-46	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH₃	
A-47	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH₂CH₃	
A-48	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	Н	
A-49	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH₃	
A-50	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH₂CH₃	
A-51	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	Н	
A-52	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH₃	
A-53	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH₂CH₃	
A-54	(S) CH(CH₃)-CF₃	Н	
A-55	(S) CH(CH₃)-CF₃	CH ₃	
A-56	(S) CH(CH₃)-CF₃	CH₂CH₃	
A-57	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	Н	
A-58	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH₃	
A-59	(R) CH(CH₃)-CF₃	CH₂CH₃	
A-60	(±) CH(CH₃)-CCl₃	Н	
A-61	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH₃	
A-62	(±) CH(CH ₃)-CCI ₃	CH₂CH₃	
A-63	(S) CH(CH₃)-CCl₃	Н	
A-64	(S) CH(CH₃)-CCl₃	CH₃	
A-65	(S) CH(CH₃)-CCI₃	CH₂CH₃	
A-66	(R) CH(CH₃)-CCl₃	Н	
A-67	(R) CH(CH₃)-CCI₃	CH₃	
A-68	(R) CH(CH₃)-CCl₃	CH₂CH₃	
A-69	CH ₂ CF ₂ CF ₃	Н	
A-70	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH₃	
A-71	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH₂CH₃	
A-72	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	Н	
A-73	CH₂(CF₂)₂CF₃	CH₃	
A-74	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH₂CH₃	
A-75	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	Н	
A-76	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH₃	
A-77	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH₂CH₃	
A-78	CH ₂ CH=CH ₂	Н	
A-79	CH ₂ CH=CH ₂	CH₃	
A-80	CH ₂ CH=CH ₂	CH₂CH₃	
A-81	CH₂-C = CH	Н	

Nr.	R¹	R²	
A-82	CH ₂ -C≡CH	CH₃	
A-83	CH₂-C≡CH	CH₂CH₃	
A-84	Cyclopentyl	Н	
A-85	Cyclopentyl ·	CH₃	
A-86	Cyclopentyl	CH₂CH₃	
A-87	Cyclohexyl	Н	
A-88	Cyclohexyl	CH₃	
A-89	Cyclohexyl	CH₂CH₃	
A-90	CH ₂ -C ₆ H ₅	Н	
A-91	CH₂-C ₆ H ₅	CH ₃	
A-92	CH₂-C ₆ H₅	CH₂CH₃	
A-93	-(CH₂)₂CH	H=CHCH₂-	
A-94	-(CH₂)₂C(Cŀ	H₃)=CHCH₂-	
A-95	-(CH ₂)₂CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-96	•	CHFCH ₂ -	
A-97	-(CH ₂) ₂ Cl	HF(CH ₂) ₂ -	
A-98	-CH₂CH	F(CH ₂) ₃ -	
A-99	-(CH ₂) ₂ CH(-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-100		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-101	-(CH ₂) ₂	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-102		-(CH ₂) ₅ -	
A-103		-(CH ₂) ₄ -	
A-104		-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-105		-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-106		-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-107		H ₂) ₂ -CH(CH ₃)-	
A-108		₃)-(CH ₂) ₄ -	
A-109		CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	
A-110		CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	
A-111		CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	
A-112		HOH-(CH ₂) ₂ -	
A-113	,,	=CH-(CH ₂) ₂ -	
A-114		H ₂) ₆ -	
A-115	`	₃)-(CH ₂) ₅ -	
A-116		CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	
A-117		-CH=CH-	
A-118	-N=C(CH ₃)-	-CH=C(CH ₃)-	

Nr.	R¹	R ²
A-119	-N=C(CF ₃)	CH=C(CF ₃)-

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Alternaria-Arten an Gemüse und Obst,
 - Bipolaris- und Drechslera-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
 - Blumeria graminis (echter Mehltau) an Getreide,
 - Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
 - Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,
- Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
 - Mycosphaerella-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
 - Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
 - Plasmopara viticola an Reben,
 - Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
- Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste,
 - Pseudoperonospora-Arten an Hopfen und Gurken,
 - · Puccinia-Arten an Getreide,
 - · Pyricularia oryzae an Reis,
 - Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- 30 Septoria tritici und Stagonospora nodorum an Weizen,
 - Uncinula necator an Reben,
 - Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
 - Venturia-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.
- Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pae-cilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

20

25

30

35

40

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g je 100 Kilogramm Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Qubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure. Naphthalinsulfonsäure. Phenolsulfonsäure. Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfa-5 tierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyalykolether, Tributylphenylpolyalykolether, Tristerylphenylpolyalykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldis-15 persionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht. 20

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

25 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, 30 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugs-35 weise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

WO 2005/058903 PCT/EP2004/014208

21

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter
Tusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

25 E Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

30

35

40

20

5

- F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG) 50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
- G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
 75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei

WO 2005/058903 PCT/EP2004/014208

22

der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

5

H Stäube (DP)

5 Gew.Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

10 I Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

15

J ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

20

25

30

35

40

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

10

15

20

30

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden,
Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der
Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide
mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden
Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
 - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
 - Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
 - · Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
 - Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,

- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- 5 Schwefel
 - Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon,
- 10 Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid
 - Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl,
 Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
 - Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolylfluanid
 - Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Synthesebeispiele

15

20

40

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften können unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt werden.

Beispiel 1: Herstellung von 5-Cyano-6-(2,4,6-trichlorphenyl)-7-(4-methylpiperidinyl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

Eine Lösung von 0,4 g (0,92 mmol) 5-Chlor-6-(2,4,6-trichorphenyl)-7-(4-methylpiperidinyl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin [vgl. US 6,242,451] und 1,2 g (4,6 mmol) Tetrabutylammoniumcyanid in 3 ml Acetonitril wurden 5 Std. bei 60°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mittels präparativer MPLC über Kieselgel RP-18 mit Acetonitril-Wasser-Gemischen gereinigt. Man erhielt 0,2 g der Titelverbindung als farblosen Festkörper vom Fp. 177-179°C.

 1 H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,55 (s, 1H); 7,6 (s, 2H); 3,8 (m, 2H); 2,9 (m, 2H) 1,7 (m, 2H); 1,6 (m, 1H); 1,4 (m, 2H); 1,0 (d, 3H)

35 Beispiel 2: Herstellung von 5-Methoxy-6-(2,4,6-trichlorphenyl)-7-(4-methylpiperidinyl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

Eine Lösung von 0,2 g (0,46 mmol) 5-Chlor-6-(2,4,6-trichorphenyl)-7-(4-methylpiperidinyl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin [vgl. US 6,242,451] in 3 ml Methanol wurde mit 1 g 30 %iger Natriummethylat-Lsg. versetzt und ca. 2,5 Std. bei 60°C ge-

rührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels präparativer MPLC über Kieselgel RP-18 mit Acetonitril/Wasser-Gemischen gereinigt. Man erhielt 0,02 g der Titelverbindung als gelbes Harz.

¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,25 (s, 1H); 7,5 (s, 2H); 4,0 (s, 3H); 3,55 (d, breit, 2H); 2,8 (t, breit, 2H); 1,6 (d, breit, 2H); 1,5 (m, 1H); 1,25-1,4 (m, 2H); 0,95 (d, 3H)

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden als eine Stammlösung aufbereitet mit 25 mg Wirkstoff, welcher mit einem Gemisch aus Aceton und/oder DMSO und dem Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) im Volumen-Verhältnis Lösungsmittel-Emulgator von 99 zu 1 ad 10 ml aufgefüllt wurde. Anschließend wurde ad 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde mit dem beschriebenen Lösungsmittel-Emulgator-Wasser Gemisch zu der unten angegeben Wirkstoffkonzentration verdünnt.

20

35

15

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste verursacht durch *Pyrenophora teres* bei protektiver Anwendung

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte "Hanna" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyrenophora [syn. Drechslera] teres,* dem Erreger der Netzfleckenkrankheit inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindung von Beispiel 1 behandelten Pflanzen etwa 1 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

WO 2005/058903 PCT/EP2004/014208

26

Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen den Grauschimmel an Paprikablättern verursacht durch *Botrytis cinerea* bei protektiver Anwendung

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 2 bis 3 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea*, die 1,7 x 10⁶ Sporen/ml in einer 2 %igen wässrigen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C, Dunkelheit und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefalls auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindung von Beispiel 1 behandelten Pflanzen etwa 7 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

15

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. 6-(2,4,6-Trihalogenphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I

5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- R¹ C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogencycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,
- R² Wasserstoff oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C6-Alkyl, C₁-C6-Halogenalkyl, C₂-C6-Alkenyl, C₂-C6-Halogenalkenyl, C₁-C6-Alkoxy, C₁-C6-Halogenalkoxy, C₃-C6-Alkenyloxy, C₃-C6-Halogenalkenyloxy, (exo)-C1-C6-Alkylen und Oxy-C1-C3-alkylenoxy tragen kann;

 ${\sf R}^1$ und/oder ${\sf R}^2$ können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen ${\sf R}^a$ tragen:

Rª Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, fünfoder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder

aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;

- L¹, L², L³ unabhängig voneinander Chlor oder Fluor, wobei mindestens eine Gruppe Chlor ist;
 - X Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_4 -Alkenyloxy, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy oder C_3 - C_4 -Halogenalkenyloxy.
- 10 2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy bedeutet.
 - 3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in der X Cyano bedeutet.
- 15 4. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Methyl bedeutet.
 - 5. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in der X Methoxy bedeutet.
- 20 6. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, in der R¹ und R² folgende Bedeutung haben:
 - R^1 CH(CH₃)-CH₂CH₃, CH(CH₃)-CH(CH₃)₂, CH(CH₃)-C(CH₃)₃, CH(CH₃)-CF₃, CH₂C(CH₃)=CH₂, CH₂CH=CH₂, Cyclopentyl, Cyclohexyl;

R² Wasserstoff oder Methyl; oder

 R^1 und R^2 bilden gemeinsam -(CH₂)₂CH(CH₃)(CH₂)₂-, -(CH₂)₂CH(CF₃)(CH₂)₂-oder -(CH₂)₂O(CH₂)₂-.

7. Verbindungen der Formel I.1:

in der

25

30

- G C₂-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxymethyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;
- 35 R² Wasserstoff oder Methyl; und
 - X Cyano, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeutet und

L¹, L² und L³ die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

8. Verbindungen der Formel 1.2.

5 in der Y für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und X für Cyano, Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht und L¹, L² und L³ die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

9. Verbindungen der Formel I.3,

$$\begin{array}{c|c}
D \\
 & L^1 \\
 & L^2
\end{array}$$
1.3

10 in der

15

25

- D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann; und
- 20 X Cyano, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten und

 L^{1} , L^{2} und L^{3} die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

10. Verbindungen der Formel I.3 gemäß Anspruch 9, in denen

L¹ Chlor, L² und L³ Fluor;

L¹ Fluor, L² Chlor und L³ Fluor;

L¹ und L² Fluor und L³ Chlor; oder

L¹ Chlor, L² Fluor und L³ Chlor bedeuten.

30 11. Verbindungen der Formeln I, I.1, I.2 und I.3 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, in denen L¹, L² und L³ Chlor bedeuten.

12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 2, durch Umsetzung von 5-Halogen-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-triazolopyrimidinen der Formel II

5

in der Hal für ein Halogenatom steht, mit Verbindungen der Formel III M-X III

in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetall-Kation steht und X die Bedeutung gemäß Anspruch 2 hat.

10

13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, durch Umsetzung von 2-Aminotriazol der Formel IV

mit Ketoestern der Formel V,

15

in der R und X^1 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten und L^1 , L^2 und L^3 gemäß Anspruch 1 definiert sind, zu 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidinen der Formel VI,

20

Halogenierung von VI mit Halogenierungsmitteln zu Halogenpyrimidinen der Formel VII,

in der Hal für ein Halogenatom steht, und Umsetzung von VII mit Aminen der Formel VIII,

$$R^1$$
 $H-N$
 R^2
VIII

in der R¹ und R² die Bedeutung wie in Formel I haben.

5

15

- 14. Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2.
- 15. Saatgut, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 in
 10 einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
 - 16. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 behandelt.

International Application No PCT/EP2004/014208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D487/04 A01N43/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO7D AO1N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, INSPEC, CHEM ABS Data

Category P	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.
Х	US 6 242 451 B1 (PEES KLAUS-JUERGEN) 5 June 2001 (2001-06-05) abstract; claims 1-13; examples 1-33; tables I-IV column 4, line 36 - line 54	1-16
X	US 5 994 360 A (PFRENGLE ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) cited in the application abstract; claims 1-14; examples 13,14,20-22; tables I,II	1-16
X	WO 03/008416 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 30 January 2003 (2003-01-30) abstract; claims 1-9 page 10 - page 15; table A	1-16

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E earlier document but published on or after the international filing date L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention *X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&' document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 28 April 2005	Date of mailing of the international search report 09/05/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Papathoma, S

International Application No

PCT/EP2004/014208			
(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ategory Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.			
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
WO 02/083677 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application abstract; claims 1-8 page 7 - page 10; examples 1,2; tables A,I	1–16		
WO 03/008415 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 30 January 2003 (2003-01-30) abstract; claims 1-7 page 7 - page 9; table A	1-16		
US 6 204 269 B1 (PFRENGLE WALDEMAR ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) abstract; claims 1-10; example 18; table I	1-16		
WO 02/38565 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; DITRICH, KLAUS; SAUTER) 16 May 2002 (2002-05-16) cited in the application abstract; claims 1-9; example 1; table A	1-16		
US 6 380 202 B1 (PEES KLAUS-JUERGEN ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30) abstract; claims 1-9; examples 1,2; table I	1-16		
EP 1 359 150 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5 November 2003 (2003-11-05) abstract; claims 1-5; examples 1-7; table I	1-16		
	WO 02/083677 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application abstract; claims 1-8 page 7 - page 10; examples 1,2; tables A,I WO 03/008415 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 30 January 2003 (2003-01-30) abstract; claims 1-7 page 7 - page 9; table A US 6 204 269 B1 (PFRENGLE WALDEMAR ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) abstract; claims 1-10; example 18; table I WO 02/38565 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; DITRICH, KLAUS; SAUTER) 16 May 2002 (2002-05-16) cited in the application abstract; claims 1-9; example 1; table A US 6 380 202 B1 (PEES KLAUS-JUERGEN ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30) abstract; claims 1-9; examples 1,2; table I EP 1 359 150 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5 November 2003 (2003-11-05) abstract; claims 1-5; examples 1-7; table		

infor

information on patent family members

International Application No PCT/EP2004/014208

					1/014206
Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6242451 B1	1 05-06-2001	US FR JP	5985883 2784381 2000103790	A1	16-11-1999 14-04-2000 11-04-2000
US 5994360 A	30-11-1999	NONE			
WO 03008416 A	30-01-2003		03008416 1412356 2005504743 2004167136	A1 T	30-01-2003 28-04-2004 17-02-2005 26-08-2004
WO 02083677 A	24-10-2002		274518 60201089 60201089 02083677 1381610 2225784 2004526767 2004110751	D1 T2 A1 A1 T3 T	15-09-2004 30-09-2004 30-12-2004 24-10-2002 21-01-2004 16-03-2005 02-09-2004 10-06-2004
WO 03008415 A	30-01-2003	MX	0211179 2453638 1533394 03008415 1412358 0401048 2005500334 PA04000044 2004162428	A1 A1 A1 A2 T A	19-10-2004 30-01-2003 29-09-2004 30-01-2003 28-04-2004 28-09-2004 06-01-2005 21-05-2004 19-08-2004
US 6204269 B	1 20-03-2001		5986135 274516 9904354 1250052 69919647 1468984 0989130 2000119275 2000023437 989130 9905673	T A A D1 A1 A1 A A T1	16-11-1999 15-09-2004 12-09-2000 12-04-2000 30-09-2004 20-10-2004 29-03-2000 25-04-2000 31-12-2004 30-03-2000
WO 0238565 A	16-05-2002		2183102 0238565 1368351 2004513170 2004110771	A2 A2 T	21-05-2002 16-05-2002 10-12-2003 30-04-2004 10-06-2004
US 6380202 B	1 30-04-2002	NONE			
EP 1359150 A	05-11-2003	US EP SI AT AU AU BR CA	6020338 1359150 1054888 255110 750489 2595299 9907863 2320304	A2 T1 T B2 A A	01-02-2000 05-11-2003 30-04-2004 15-12-2003 18-07-2002 30-08-1999 24-10-2000 19-08-1999



Information on patent family members

International Application No PCT/EP2004/014208

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1359150 A		CN	1114606 C	16-07-2003
		CZ	20002933 A3	17-04-2002
		DE	69913104 D1	08-01-2004
		DE	69913104 T2	17-06-2004
		DK	1054888 T3	05-04-2004
		EP	1054888 A1	29-11-2000
		ES	2212527 T3	16-07-2004
		HU	0100885 A2	28-06-2001
		JP	3423290 B2	07-07-2003
		JP	2002503664 T	05-02-2002
	•	NZ	506247 A	28-03-2003
		PL	342576 A1	18-06-2001
		. PT	1054888 T	27-02-2004
		WO	9941255 A1	19-08-1999

Internationales Aktenzeichen CT/EP2004/014208

		PCT/EP2004/01420
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELI		
IPK 7 CO7D487/04	A01N43/90	

Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK\ 7\ C07D\ A01N$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultlerte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, INSPEC, CHEM ABS Data

Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	US 6 242 451 B1 (PEES KLAUS-JUERGEN) 5. Juni 2001 (2001-06-05) Zusammenfassung; Ansprüche 1-13; Beispiele 1-33; Tabellen I-IV Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 54	1-16
X	US 5 994 360 A (PFRENGLE ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-14; Beispiele 13,14,20-22; Tabellen I,II	1-16
X	WO 03/008416 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 30. Januar 2003 (2003-01-30) Zusammenfassung; Ansprüche 1-9 Seite 10 - Seite 15; Tabelle A	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationaten Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y*-Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit ehner oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. April 2005	09/05/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Papathoma, S

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014208

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
	WO 02/083677 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-8 Seite 7 - Seite 10; Beispiele 1,2; Tabellen A,I	1-16		
K	WO 03/008415 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 30. Januar 2003 (2003-01-30) Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 Seite 7 - Seite 9; Tabelle A	1-16		
X	US 6 204 269 B1 (PFRENGLE WALDEMAR ET AL) 20. März 2001 (2001–03–20) Zusammenfassung; Ansprüche 1–10; Beispiel 18; Tabelle I	1–16		
x	WO 02/38565 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; DITRICH, KLAUS; SAUTER) 16. Mai 2002 (2002-05-16) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-9; Beispiel 1; Tabelle A	1-16		
X	US 6 380 202 B1 (PEES KLAUS-JUERGEN ET AL) 30. April 2002 (2002-04-30) Zusammenfassung; Ansprüche 1-9; Beispiele 1,2; Tabelle I	1-16		
X	EP 1 359 150 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5. November 2003 (2003-11-05) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5; Beispiele 1-7; Tabelle I	1-16		

Angaben zu Veröffe hungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/014208

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6242451	B1	05-06-2001	US	5985883 A	16-11-1999
US 0242451	DΙ	05-00-2001	FR	2784381 A1	14-04-2000
			JP	2000103790 A	11-04-2000
US 5994360	A	30-11-1999	KEIN		
WO 03008416	 А	30-01-2003	WO	03008416 A1	30-01-2003
	•		EP	1412356 A1	28-04-2004
			JP	2005504743 T	17-02-2005
			US	2004167136 A1	26-08-2004
WO 02083677	 A	24-10-2002	AT	274518 T	15-09-2004
			DE	60201089 D1	30-09-2004
			DE	60201089 T2	30-12-2004
			MO	02083677 A1	24-10-2002
			EP	1381610 A1	21-01-2004
			ES	2225784 T3	16-03-2005
			JP US	2004526767 T 2004110751 A1	02-09-2004 10-06-2004
				2004110/51 A1	10-00-2004
WO 03008415	Α	30-01-2003	BR	0211179 A	19-10-2004
			CA	2453638 A1	30-01-2003
			CN	1533394 A	29-09-2004
			MO	03008415 A1	30-01-2003
			EP	1412358 A1	28-04-2004
			HU	0401048 A2	28-09-2004
			JP	2005500334 T	06-01-2005
			MX US	PA04000044 A 2004162428 A1	21-05-2004 19-08-2004
US 6204269	B1	20-03-2001	US	5986135 A	16-11-1999
			AT	274516 T	15-09-2004
			BR	9904354 A	12-09-2000
			CN	1250052 A	12-04-2000
			DE Ep	69919647 D1 1468984 A1	30-09-2004 20-10-2004
			EP	0989130 A1	29-03-2000
			JP	2000119275 A	25-04-2000
			KR	2000113273 A 2000023437 A	25-04-2000
			SI	989130 T1	31-12-2004
			ZA	9905673 A	30-03-2000
WO 0238565	Α	16-05-2002	 UA	2183102 A	21-05-2002
	••		WO	0238565 A2	16-05-2002
			EP	1368351 A2	10-12-2003
			JP	2004513170 T	30-04-2004
			US	2004110771 A1	10-06-2004
US 6380202	B1	30-04-2002	KEI	VE	
EP 1359150	Α	05-11-2003	US	6020338 A	01-02-2000
			EP	1359150 A2	05-11-2003
			SI	1054888 T1	30-04-2004
			AT	255110 T	15-12-2003
			AU	750489 B2	18-07-2002
			AU	2595299 A	30-08-1999
			BR	9907863 A	24-10-2000 19-08-1999
			CA	2320304 A1	13_00_1323

Angaben zu Veröff hungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/014208

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamille	Datum der Veröffentlichung
EP 1359150 A		CN CZ DE DK EP ES HU JP	1114606 C 20002933 A3 69913104 D1 69913104 T2 1054888 T3 1054888 A1 2212527 T3 0100885 A2 3423290 B2	16-07-2003 17-04-2002 08-01-2004 17-06-2004 05-04-2004 29-11-2000 16-07-2004 28-06-2001 07-07-2003
		JP NZ PL PT WO	2002503664 T 506247 A 342576 A1 1054888 T 9941255 A1	05-02-2002 28-03-2003 18-06-2001 27-02-2004 19-08-1999